

## DEPENDÊNCIA DAS VIAS DE DISSOCIAÇÃO UNIMOLECULAR COM A ENERGIA INTERNA DA MOLÉCULA DE ÉTER DIMETÍLICO

Rodrigo Peres e Harald Victor Linnert\*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP

Recebido em 3/12/02; aceito em 1/9/03

INTERNAL ENERGY DEPENDENCE OF THE UNIMOLECULAR DISSOCIATION CHANNELS OF DIMETHYL ETHER. Internal energy dependence of the competitive unimolecular dissociation channels of dimethyl ether were studied with the statistical RRKM formalism. The C-O and C-H fission reactions and the 1,2-H and 1,3-H shifts, and 1,1-H<sub>2</sub> and 1,3-H<sub>2</sub> molecular eliminations are discussed as a function of energy dependence of  $k_a(E^*)$ , the microcanonical rate constant for production of transition states. C-O fission is the dominant process while reaction channels involving C-H fission, 1,1-H<sub>2</sub> and 1,3-H<sub>2</sub> elimination and production of MeOH should be competitive at energies around 400 kJ mol<sup>-1</sup>. The less favorable process is the channel of CH<sub>4</sub> formation.

Keywords: Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory; *ab initio* calculations; dimethyl ether.

## INTRODUÇÃO

A potencialidade do uso da amostra de éter dimetílico, como combustível alternativo ou aditivo de combustíveis<sup>1</sup>, tem gerado um relativo interesse no estudo de suas vias primárias de dissociação unimolecular, principalmente, na caracterização de reações competitivas e dos produtos finais de reação<sup>2</sup>. Assim, a identificação dos produtos e a interpretação do mecanismo de reação passam a ser etapas importantes para o conhecimento dos efeitos que possam decorrer de sua participação em processos de combustão.

É reconhecido que o valor da entalpia de dissociação para a reação de decomposição térmica do éter dimetílico<sup>3</sup>, de 338,9 kJ mol<sup>-1</sup>, iniciada pela cisão da ligação C-O, corresponde aos produtos majoritários, monóxido de carbono, metano, hidrogênio e formaldeído, em quantidades aproximadamente equimolares. O mecanismo da reação é explicado em termos de uma reação em cadeia, iniciada pela cisão do éter dimetílico, produzindo radicais metóxi e metila, seguido pela abstração de hidrogênio do éter dimetílico por um radical metila originando o radical CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>. Este radical resultante, metilmatóxi, decompõe-se produzindo formaldeído e radical metila. Em estudos de mecanismos de decomposição multifotônica<sup>4</sup> por radiação no infravermelho e na pirólise a elevadas temperaturas<sup>5</sup> a via de decomposição primária é, também, explicada pela quebra da ligação C-O. Em outro mecanismo, na cisão inicial da ligação C-H, formando hidrogênio e o radical metóximetil na decomposição fotosensibilizada por mercúrio<sup>6</sup>, o valor estimado de energia de dissociação é de 399,6 kJ mol<sup>-1</sup>.

Recentemente, com cálculos *ab initio*, usando métodos de orbitais moleculares para as vias primárias de decomposição do éter dimetílico<sup>7</sup>, a cisão C-O, a abstração de radical de hidrogênio, C-H, a reação de eliminação de CH<sub>4</sub>, a eliminação de H<sub>2</sub> e a via de formação de CH<sub>3</sub>OH são relacionadas como competitivas. Esses estudos teóricos, visando a determinação da altura da barreira, finalizam com valores de 339,3 e 343,1 kJ mol<sup>-1</sup> para a cisão da ligação C-O, enquanto que a via de cisão C-H é estimada em 392,5 kJ mol<sup>-1</sup>. Por outro lado, os processos de eliminação 1,1 de hidrogênio, metano e

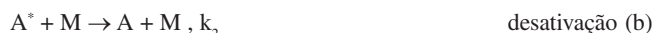
metanol são destacados como competitivos entre si, com as alturas das barreiras apresentando valores de 351,5, 374,5 e 349,8 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Neste artigo, é apresentada uma análise mecânico-estatística com a aplicação dos conceitos da teoria RRKM, abordando a dependência das vias de reação em função da energia interna da molécula reagente. Em adição, é apresentada uma reação de eliminação 1,3 de hidrogênio, não destacada até o momento na literatura, completando o estudo das vias competitivas relacionadas.

A teoria RRKM assume que moléculas com energia para reagir têm tempo de vida randômico, antes de a dissociação unimolecular se completar, de modo que o processo de produção de um estado de transição é governado por considerações puramente estatísticas<sup>8</sup>. Isto é favorável para moléculas relativamente grandes, como as de éter dimetílico, com vários graus de liberdade, cujo tempo de vida de decomposição depende de  $k_a(E^*)$ , a constante microcanônica de formação dos estados de transição.

## O MÉTODO COMPUTACIONAL

O procedimento para os cálculos, similar aos trabalhos realizados em nossos laboratórios<sup>9</sup> e aos encontrados na literatura<sup>10</sup>, compreende a teoria RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) e os métodos de cálculo de estrutura eletrônica no programa Gaussian 98<sup>11</sup>. A teoria RRKM é delineada pelo seguinte mecanismo: a) colisões (com as próprias moléculas da amostra, com gás inerte (M) ou por absorção de fótons) levam uma molécula reagente [A] a obter uma energia interna E, resultando em uma molécula com energia para reagir [A\*]; b) essa energia interna é distribuída estatisticamente a todos os graus de liberdade em um tempo relativamente curto comparado ao tempo de reação, até que uma quantidade suficiente é acumulada a um modo individual crítico; c) denominado estado de transição, cuja velocidade de reação  $k_a(E^*)$  é dependente da energia da molécula reagente. O esquema a seguir representa um resumo do mecanismo RRKM:



\*e-mail: hvlinner@iq.usp.br

$A^* \rightarrow [\text{Estado de Transição}]^* \rightarrow \text{Produtos}, k_a(E^*)$  reação (c)

onde, no limite de pressões elevadas, a constante de velocidade global depende somente de  $k_a(E^*)$ . A constante microcanônica de formação dos estados de transição,  $k_a(E^*)$ , é equacionada em função da dependência energética da espécie reagente

$$k_a(E^*) = L^\ddagger Q_1^+ / Q_1 \{W(E_{\text{vr}}^+) / h\rho(E^*)\}$$

onde  $L^\ddagger$  é a degenerescência da etapa de reação caracterizada pelos equivalentes estados de transição para cada via de reação;  $Q_1^+$  e  $Q_1$  são as funções de partição rotacionais do estado de transição e da molécula reagente, respectivamente, gerados pelos cálculos termoquímicos com o programa Gaussian 98;  $W(E_{\text{vr}}^+)$  é o número de estados vibracional-rotacional do estado de transição com energia interna acima da energia crítica,  $E_0$ , da reação;  $\rho(E^*)$  é a densidade de estados vibracional-rotacional da molécula energizada, obtidos de acordo com o método de Whitten-Rabinovitch<sup>8,12</sup> usando um algoritmo em linguagem BASIC e  $h$  é a constante de Planck.

Parâmetros para o cálculo de  $k_a(E^*)$  das vias primárias de reação de 1 a 6 estão listados na Tabela 1. O valor das barreiras do estado de transição é associado à energia crítica,  $E_0$ , e os valores do fator de Arrhenius,  $A$ , da entropia de ativação,  $\Delta S^\ddagger$ , e das funções de partição rotacional são determinados à temperatura de 873 K. A geometria de equilíbrio e a estrutura do estado de transição para a via (6), calculadas neste trabalho, com o nível de teoria MP2 ("full") e o conjunto de bases 6-31G(d), 6-311G(2d,2p) e 6-311(2df,2p) segue a metodologia de cálculo das barreiras das vias (1) a (5)<sup>7</sup>. O valor da energia da barreira do estado de transição é obtido com um cálculo "single-point", com o método "coupled-cluster", incluindo simples, duplas e triplas excitações perturbativas, CCSD(T), com a base estendida 6-311++G(3df,2p). As

freqüências vibracionais e a energia do ponto zero (ZPE) resultam da otimização no nível de teoria MP2/6-31G(d), com uma freqüência negativa caracterizando a estrutura do estado de transição.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos para os estados de transição, (ET), das vias de reação correspondem à cisão C-O (ET 1) e C-H (ET 2), à formação de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_2\text{O}$  (ET 3), eliminação de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (ET 4), eliminação 1,1- $\text{H}_2$  (ET 5) e eliminação 1,3- $\text{H}_2$  (ET 6). Para cada via são definidas estruturas do estado de transição e da molécula reagente, relações de  $Q_1^+/Q_1$ , freqüências vibracionais e graus de liberdade rotacionais. Os modelos dos estados de transição, para as vias propostas, são projetados caracterizando estados de transição livres ou rígidos. Um estado de transição livre é caracterizado por algum grau de rotação interna livre, ausente na molécula reagente. O aumento da entropia e um elevado fator de Arrhenius ( $\sim 10^{16} \text{ s}^{-1}$ ), geralmente, associam processos de quebra de ligação, produzindo radicais ou átomos. Produtos de reação advindos de estados de transição rígidos envolvem a transferência parcial de átomos ou grupos a uma posição diferente na molécula por uma configuração cíclica. Portanto, a quebra e formação de novas ligações, o decréscimo da entropia e um fator de Arrhenius relativamente baixo ( $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) revelam que possíveis rotações internas da espécie reagente serão perdidas no estado de transição e permitem caracterizar estados de transição rígidos. Além disso, as rotações são classificadas como ativas ou adiabáticas, de modo que, empiricamente, todas rotações internas são assumidas como ativas, enquanto que as rotações da molécula como um todo são consideradas adiabáticas. Entretanto, se o acoplamento de Coriolis entre determinadas rotações internas e uma particular rotação da molécula existir, esta última deve ser considerada como ativa.

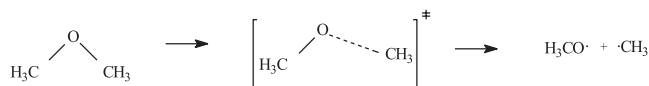
**Tabela 1.** Parâmetros para o cálculo de  $k_a(E^*)$

	Molécula reagente			Estados de transição			
	$\text{CH}_3\text{OCH}_3^a$	ET 1 <sup>b</sup>	ET 2 <sup>c</sup>	ET 3 <sup>d</sup>	ET 4 <sup>e</sup>	ET 5 <sup>f</sup>	ET 6 <sup>g</sup>
freqüências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	3217, 3216, 3122 3117, 3058, 3050	3084, 3054, 3043 3036, 2914, 2872	3055, 3029, 2963 2914, 2894	3455, 3334, 3155 3129, 3048, 2017	3246, 3225, 3181 3123, 3082, 3042	3248, 3210, 3110 3098, 2395	3131, 3130, 2997 2993, 2648, 1483
	1583, 1567, 1559 1549, 1547, 1512	1481, 1402, 1397 1351, 1343, 1093	1473, 1464, 1446 1417, 1222, 1209	1610, 1595, 1565 1458, 1421	1563, 1557, 1515 1492, 1405	1609, 1562, 1548 1523, 1451, 1325	1442, 1384, 1228 1209, 1194, 1110
	1302, 1241, 1231 1191, 1156 975	1037, ( 981i ) <sup>h</sup> 816	1130, 1101 ( 910i ) <sup>h</sup> , 936 664	1247, 1199, 1135 ( 962i ) <sup>h</sup>	1230, 1188, 1150 1089, 1007 ( 961i ) <sup>h</sup>	1266, 1208, 1163 (1235i ) <sup>h</sup> 990, 950	1049, 995 866, 844, 754
	428, 269, 223	298, 225, 189 178, 160, 97	423, 352, 189(2) 116	876, 835, 694 529, 399, 334	459, 325 266, 223	674, 475 262, 142	(751i) <sup>h</sup> 640, 568, 428
$E_0/\text{kJ mol}^{-1}$		339,3	392,5	374,5	349,8	351,5	332,2
$Q_1^+/Q_1$		6,2	2,0	2,9	2,2	2,0	1,8
$L^\ddagger$		2	6	6	6	6	3
$r$	0						
$r^+$		6	3	0	0	0	0
$\Delta S^\ddagger/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		69,5	44,4	- 1,8	8,5	6,7	- 4,22
$\log A/\text{s}^{-1}$		17,1	16,6	14,4	14,9	15,0	14,2

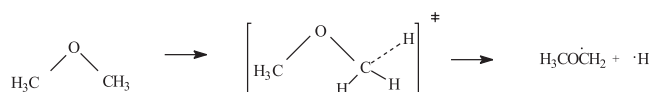
<sup>a,d,e,f</sup> freqüências obtidas da ref. 7 (fator de correção 0,9427); <sup>b,c,g</sup> freqüências calculadas neste trabalho ( fator de correção 0,9427); <sup>a,f</sup> barreiras de ativação da ref. 7; <sup>g</sup> barreira de ativação calculada neste trabalho; <sup>h</sup> coordenada de reação. T = 873 K ; n.º de colisão =  $4,8 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; pressão de 1 atmosfera, para os cálculos *ab initio*.

A seqüência de reações unimoleculares e os respectivos estados de transição propostos são apresentados a seguir:

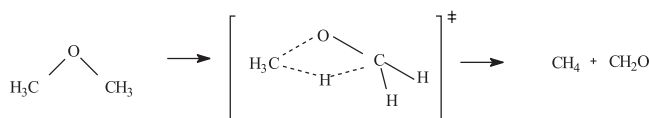
**(1) (ET 1) - cisão da ligação C-O:**



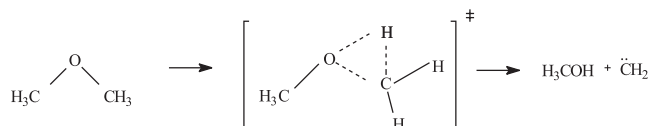
**(2) (ET 2) - cisão da ligação C-H:**



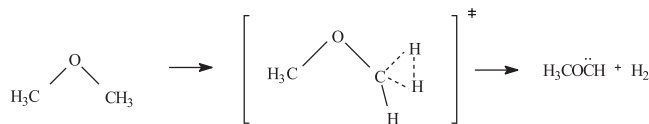
**(3) (ET 3) - formação de  $\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$ :**



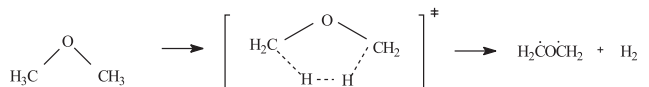
**(4) (ET 4) - eliminação molecular de MeOH:**



**(5) (ET 5) - eliminação 1,1- $\text{H}_2$ :**



**(6) (ET 6) - eliminação 1,3- $\text{H}_2$ :**



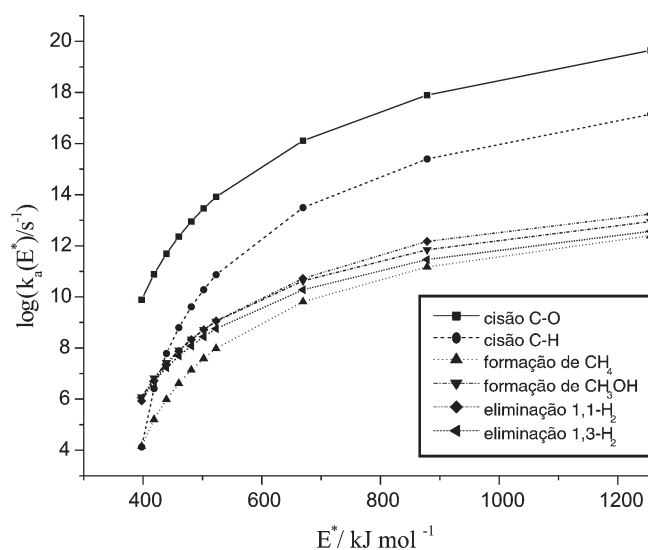
A cisão C-O (ET 1) e a cisão da ligação C-H (ET 2) caracterizam estados de transição livres. Na cisão C-O, a escolha da coordenada de reação, 981i, apresenta uma contribuição de estiramento assimétrico fornecendo os radicais  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  e  $\text{CH}_3^\cdot$ , cada um tratado como tendo 3 graus de liberdade rotacionais, totalizando seis rotações internas para o estado de transição. Na cisão C-H (ET 2), a escolha da coordenada de reação, (910i), corresponde a um estiramento assimétrico C-H, resultando na espécie  $\text{CH}_3\text{OCH}_2^\cdot$  com três rotações internas consideradas para o estado de transição. O fator de degenerescência de reação,  $L^\ddagger$ , é, respectivamente, 2 e 6 para a cisão C-O e C-H.

A reação de formação de  $\text{CH}_4$  (ET 3) resulta de um deslocamento 1,3 de hidrogênio, com uma mistura de balanço COC, processado através de um estado de transição de 4-centros, correspondente a um estado de transição rígido com coordenada de reação 962i.

O deslocamento 1,2-H em mistura com a rotação de  $\text{CH}_2$ , caracterizando um estado de transição de 3-centros e frequência imaginária (961i), resulta na formação de MeOH (ET 4). Quanto à eliminação molecular 1,1- $\text{H}_2$  (ET 5), também, de um estado de transição de 3-centros e frequência imaginária (1235i), o balanço de  $\text{CH}_2$  aproxima os dois hidrogênios e o alongamento da ligação C-H resulta na

formação de  $\text{H}_2$ . Por sua vez, o estado de transição da reação de eliminação 1,3- $\text{H}_2$ , (ET 6), corresponde a um estado de transição de 5-centros, cuja frequência imaginária (797i) é uma mistura entre o balanço COC e o alongamento da ligação C-H, facilitando a ligação H-H.

A partir da representação gráfica de  $\log k_a(E^\ddagger)$  vs  $E^\ddagger$ , Figura 1, é explícito que a cisão C-O é a predominante em qualquer intervalo de energia, resultando, portanto, na via de reação majoritária. Na cisão C-H é observado que, para uma energia interna da molécula reagente inferior a 418,4 kJ mol<sup>-1</sup>, esta via passa a ser menos favorecida, tal qual a via de formação de  $\text{CH}_4$ . Somente em valores superiores a 439,3 kJ mol<sup>-1</sup> a cisão C-H passa a ser significativa, comparada com as vias representadas pelos estados de transição rígidos, entretanto inferior à cisão, C-O, carbono-oxigênio. É interessante observar que as vias que relacionam estados de transição livres são majoritárias, quando comparadas aos canais de reação de estados de transição rígidos. Estes últimos, em geral, são pouco favoráveis mesmo quando apresentam menor altura da barreira, provavelmente, pela própria natureza do estado de transição, exemplo que pode ser verificado para a eliminação 1,3- $\text{H}_2$ , (ET 6), (com tendência a predominar sobre todas as outras vias ao se considerar, somente, o cálculo *ab initio*, devido ao menor valor da altura da barreira, resultado diferenciado pela teoria RRKM).



**Figura 1.** Gráfico de  $\log(k_a(E^\ddagger)/s^{-1})$  em função da energia interna,  $E^\ddagger/kJ mol^{-1}$

Analisando as vias de estados de transição rígidos, em energias em torno de 418,4 kJ mol<sup>-1</sup>, temos que a eliminação 1,1- $\text{H}_2$ , a formação de MeOH e a eliminação 1,3- $\text{H}_2$  são competitivas entre si, resultando apenas em energias superiores a 627,6 kJ mol<sup>-1</sup> uma relativa predominância para a eliminação 1,1- $\text{H}_2$ . A formação de  $\text{CH}_4$  é a via menos favorecida de todas, entretanto, valores crescentes de energia podem representar uma competitividade relativa, comparada aos processos com estados de transição rígidos.

De maneira geral, é caracterizada a competitividade entre a via de reação de cisão C-H, a eliminação 1,1- $\text{H}_2$ , a eliminação 1,3- $\text{H}_2$  e a formação de MeOH em torno de 418,4 kJ mol<sup>-1</sup>. Isto indica que a via de cisão C-H, destacada como pouco provável a partir dos resultados experimentais e dos cálculos *ab initio* apresentados na literatura, não pode ser desprezada em um processo geral de combustão com a participação da amostra de éter dimetílico.

## CONCLUSÃO

A estimativa das vias primárias de dissociação da amostra de éter dimetílico, em termos da aplicação da teoria RRKM, permite prever os produtos de reação e a competitividade entre as vias de dissociação, analisando a constante microcanônica  $k_a(E^*)$ . Neste trabalho, das vias de dissociação primárias do éter dimetílico, a cisão C-O é a predominante, resultado coerente com os experimentos e, também com, cálculos teóricos *ab initio*. Uma segunda via, a cisão C-H também é viável, ao contrário dos cálculos *ab initio* e resultados experimentais encontrados na literatura até o momento indicarem ser um processo pouco favorável, contrastando com o cálculo RRKM. No que se refere às vias relacionadas com estados de transição rígidos, a competitividade em torno da energia de 418,4 kJ mol<sup>-1</sup> é muito significativa, preponderando a formação de MeOH, a eliminação 1,1-H<sub>2</sub> e a eliminação 1,3-H<sub>2</sub>, enquanto a formação de CH<sub>4</sub> é a menos favorecida de todas.

## AGRADECIMENTOS

R. Peres agradece o recebimento da bolsa PIBIC/CNPq e H. V. Linnert à FAPESP pelo Auxílio à Pesquisa (99/12268-9).

## REFERÊNCIAS

- Jones, B. A.; Weil, B. H.; Graham, M. H. Em *Literature of the Combustion of Petroleum*; Advances in Chemistry Series, n.º 20, 1958, American Chemical Society, p. 235.
- Peres, R.; Linnert, H. V.; 6º *Simpósio de Iniciação Científica – Universidade de São Paulo e XVI CICTE*, São Carlos, Brasil, 1998.
- Askey, P. J.; Hinshelwood, C. N.; *Proc. R. Soc. London* **1927**, A115, 215.; Leifer, E.; Urey, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 994; Benson, S. W.; *J. Chem. Phys.* **1956**, 25, 27.
- Kutschke, K. O.; Willis, C.; Hackett, P. A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1983**, 21, 207.
- Pacey, P. D.; *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2742; Aronowitz, D.; Naegeli, D.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, 9, 471.
- Loucks, L. F.; Laidles, K. J.; *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 2763.
- Francisco, J. S.; Nash, J. J.; *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 236; Jursic, B. S.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 447.
- Holbrook, K. A.; Pilling, M. J.; Robertson, S. H.; *Unimolecular Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley: New York, 1996; Forst, W.; *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press: New York, 1973; Gilbert, R. G.; Smith, S. C.; *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific: New York, 1990; Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, 1990; Baer, T.; Hase, W. L.; *Unimolecular Reaction Dynamics. Theory and Experiment*, Oxford: University Press, 1996.
- Linnert, H. V.; Riveros, J. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1991**, 2, 42; de Moraes, P. R. P.; Linnert, H. V.; Aschi, M.; Riveros, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10133.
- Arbilla, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 8.; Bauerfeldt, G. F.; Arbilla, G.; da Silva, E. C.; *J. Mol. Struct.(Theochem.)* **2001**, 539, 223.
- Gaussian 98 (Revision A.9)*, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- Whitten, G. Z.; Rabinovitch, B. S.; *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 1883; Tardy, D. C.; Rabinovitch, B. S.; Whitten, G. Z.; *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 1427.